

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009437795     \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-131314/ 199316

XRAM Acc No: C93-058553

XRPX Acc No: N93-100128

**Carbon@ black dispersion aid - comprises oxo-titanium phthalocyanine deriv., used for toner prepn. by suspension polymerisation of monomer-carbon@ black**

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5070511	A	19930323	JP 91260457	A	19910912	199316 B
JP 2996785	B2	20000111	JP 91260457	A	19910912	200007

Priority Applications (No Type Date): JP 91260457 A 19910912

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5070511	A	14		C08F-002/44	
JP 2996785	B2	14		C08F-002/44	Previous Publ. patent JP 5070511

Abstract (Basic): JP 5070511 A

Carbon black dispersion aid of formula (I) is used in a suspension polymerisable monomer compsn. comprising a polymerisable monomer and carbon black. In (I), R is alkyl, alkoxy, aromatic or heterocyclic gp., n is 1-6. Pref. toner is obtd. by suspension polymerisation of the monomer compsn. in an aq. medium. Carbon black is any type available, or surface treated with silane or Al-couplers, pH is pref. 7-9. Polymerisable monomer is MMA, methylacrylate, vinylisobutylether, diallylphthalate.

ADVANTAGE - High density of carbon black in the suspension.  
Dispersed particle size is 0.05-0.5 micron.

In an example, a compsn. of monomers comprised 90 pts. of styrene, 10 pts. of butylacrylate, 0.2 pts. of dispersion aid  $-(CH_2)_2CH_3)_4$ , 5 pts. of colouring agent, carbon black (pH 8.0). 5 pts. of fixing improver, PP. The aq. medium comprised (A) 25.6 pts. of trisodium phosphate-12 hydrate. 53.4 pts. of water. (B) 11.2 pts. of Ca-chloride, 102.0 pts. of water. (C) 0.04 pts. of Na-dodecylbenzene sulphonate. These are mixed to prepare an aq. medium contg.  $Ca_3(PO_4)_2$  which is hardly soluble in water. A suspension was made by mixing the monomer compsn. and aq. medium in a homo-mixer at 10,000 rpm for 30 min.. Dispersed carbon black had 0.28 microns of particle dia. Viscosity was 135 cP.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-70511

(43) 公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 技術表示箇所  
C 0 8 F 2/44 MCQ 7442-4 J  
2/18 MBK 7442-4 J  
G 0 3 G 9/087  
// C 0 7 D 487/22 7019-4 C G 0 3 G 9/08 3 8 4  
7144-2 H  
審査請求 未請求 請求項の数3(全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-260457

(22) 出願日 平成3年(1991)9月12日

(71) 出願人 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72) 発明者 芝田 豊子  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内  
(72) 発明者 斎藤 篤志  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内  
(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

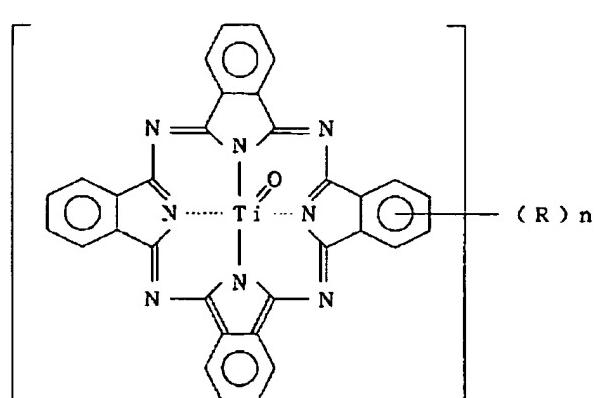
(54) 【発明の名称】 カーボンブラックの分散助剤および懸濁重合トナーならびに懸濁重合トナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物におけるカーボンブラックの分散性を高める分散助剤を提供することにある。また、この分散助剤を用いて得られる懸濁重合トナーおよびその製造方法を提供することにある。

【構成】 重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物におけるカーボンブラックの分散性を高める分散助剤として、下記化1で表されるものを使用する点に特徴を有する。

【化1】



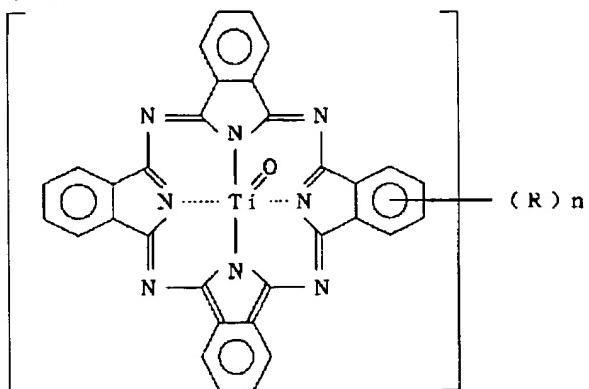
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物におけるカーボンブラックの分散助剤であって、下記化1で表されることを特徴とするカーボンブラックの分散助剤。

## 【化1】



(上記化1において、Rは、アルキル基、アルコキシ基、置換または未置換の芳香族基、置換または未置換の複素環基を表し、nは、1～6の整数を表す。)

【請求項2】 請求項1の分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性単量体に分散して得られた懸濁重合用単量体組成物を、水性媒体中において懸濁重合して得られることを特徴とする懸濁重合トナー。

【請求項3】 請求項1の分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性単量体に分散して懸濁重合用単量体組成物を調製し、この懸濁重合用単量体組成物を水性媒体中において懸濁重合することを特徴とする懸濁重合トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーボンブラックの分散助剤および懸濁重合トナーならびに懸濁重合トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば電子写真法に用いられるトナーの製造方法としては、従来、バインダーとしての熱可塑性樹脂に、着色剤、その他必要に応じて用いられる添加剤を添加し、これらを溶融混練した後、粉碎、分級してトナーを製造するいわゆる粉碎法が知られている。この粉碎法では、樹脂の脆性破壊による微粉の発生を防止する等の理由から、例えば体積平均粒径が1～5 μm程度の小粒径のトナーを製造することが實際上困難であり、通常は、体積平均粒径が約10 μm程度となってしまう。しかし、このような粒径の大きいトナーでは、最近の高画質化の要求に応えることができず、細線再現性が劣る問題がある。

【0003】かかる事情から、近年においては、懸濁重合法によりトナーを製造する方法が提案されている。例えば、特開平1-145664号公報には、懸濁重合法によりトナーを製造する際に、重合性単量体に対するカーボンブラックの分散性を高めるためにニグロシン染料

\*を用いる技術が提案されている。また、特開昭60-117253号公報には、懸濁重合法によりトナーを製造する際に、重合性単量体に対するカーボンブラックの分散性を高めるために疎水化したカーボンブラックを用いる技術が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の技術では、いまだカーボンブラックの重合性単量体に対する分散性が劣る問題がある。詳しく説明すると、懸濁重合法においては、少なくとも重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物を水性媒体中に懸濁して重合が行われるが、懸濁重合用単量体組成物においては、カーボンブラックが重合性単量体に対して十分に分散されていることが必要である。すなわち、体積平均粒径が1～5 μmの小粒径のトナーを懸濁重合法により製造する場合には、重合性単量体に対するカーボンブラックの分散時にカーボンブラックの粒径がトナーの粒径よりも小さくなってしまなければ、水性媒体中において懸濁液滴を作製した場合に、懸濁液滴中からカーボンブラックが離脱してカーボンブラックをまったく含まない懸濁液滴が生じたり、カーボンブラック自体が遊離した状態となり、その結果得られるトナーは黒化度の低いものとなり、また、カーボンブラックの分散不良に起因する帶電不良によって画像にカブリが生ずる問題がある。

【0005】そこで、本発明の第1の目的は、重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物におけるカーボンブラックの分散性を十分に高めることができる新規なカーボンブラックの分散助剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、カーボンブラックが十分に分散されて黒化度の高い懸濁重合トナーを提供することにある。本発明の第3の目的は、カーボンブラックが十分に分散されて黒化度の高い懸濁重合トナーを確実に製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 以上の目的を達成するた

3

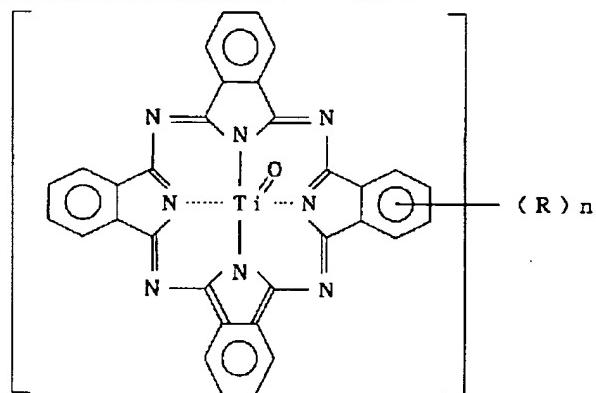
め、本発明のカーボンブラックの分散助剤は、重合性単量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用単量体組成物におけるカーボンブラックの分散性を高める分散助剤で\*

4

\*あって、下記化2で表されることを特徴とする。

【0007】

【化2】



【0008】(上記化2において、Rは、アルキル基、アルコキシ基、置換または未置換の芳香族基、置換または未置換の複素環基を表し、nは、1～6の整数を表す。)本発明の懸濁重合トナーは、前記化2で表される分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性単量体に分散して得られた懸濁重合用単量体組成物を、水性媒体中において懸濁重合して得られることを特徴とする。本発明の懸濁重合トナーの製造方法は、前記化2で表される分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性単量体に分散して懸濁重合用単量体組成物を調製

20

し、この懸濁重合用単量体組成物を水性媒体中において懸濁重合することを特徴とする。

【0009】以下、本発明を具体的に説明する。

〔カーボンブラックの分散助剤〕本発明のカーボンブラックの分散助剤は、上記化2で表されるものである。具体的には、後記表1、表2、表3、表4、表5に掲げるものを挙げることができる。

【0010】

【表1】

5

6

化合物例No.	R	n
1	-CH <sub>3</sub>	3
2	-CH <sub>3</sub>	4
3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3
4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4
5	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2
6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3
7	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4
8	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5
9	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6
10	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
11	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
12	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
13	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
14	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5
15	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6
16	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3
17	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	4
18	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	5
19	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	6
20	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
21	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
22	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5
23	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6

【0011】

【表2】

化合物例No	R	n
24	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3
25	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4
26	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5
27	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6
28	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3
29	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4
30	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
31	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
32	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
33	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2
34	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3
35	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
36	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1
37	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
38	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3
39	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4

【0012】

【表3】

9

10

化合物例No.	R	n
4 0	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	2
4 1	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	3
4 2	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	4
4 3	- O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2
4 4	- O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3
4 5	- O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	4
4 6	O (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	5
4 7	- OCHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
4 8	- OCHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
4 9	- OCHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
5 0	- OCHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5
5 1	- OCHCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6
5 2		2
5 3		3
5 4		4

【0013】

【表4】

11

12

化合物例No.	R	n
55		2
56		3
57		4
58		2
59		3
60		4
61		2
62		4

【0014】

【表5】

13

14

化合物例No.	R	n
63		2
64		4
65		2
66		3
67		4
68		2
69		3
70		4

【0015】以上のカーボンブラックの分散助剤によれば、重合性单量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用单量体組成物において、重合性单量体に対してカーボンブラックを0.05~0.5μm程度の小粒径の状態で良好に分散させることができる。従って、この懸濁重合用单量体組成物を水性媒体中に懸濁したときには、小粒径の懸濁液滴中に確実にカーボンブラックが分散含有されることとなる。

【0016】〔懸濁重合トナー〕本発明の懸濁重合トナーは、前記化2で表されるカーボンブラックの分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性单量体に分散して得られた懸濁重合用单量体組成物を、水性媒体中において懸濁重合して得られるものである。懸濁重合トナーの体積平均粒径は1~5μmであることが好ましい。

かかる小粒径のトナーによれば、解像度が高く細線再現性の優れた画像を形成することができる。なお、懸濁重合トナーの体積平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置「HELOS」(SYMPATEC社製)により測定された値である。

【0017】カーボンブラックとしては、例えば、市販されているカーボンブラック、重合性单量体等によりグラフト処理されたカーボンブラック、シランカップリング剤やアルミニウムカップリング剤等の表面処理剤により表面処理されたカーボンブラック等を用いることができる。特に、pHが6~10、好ましくは7~9のカーボンブラックが好ましい。pHがあまり小さいカーボン

ブラックを使用した場合には、ラジカルがトラップされるため重合が進行せず、ゲル化する問題が生ずる。

【0018】重合性单量体としては、従来公知のもの用いることができ、特にラジカル重合性のものが良好である。トナーとして要求される熱特性、静電気特性を満たすように、1種または2種以上のものを組合せて用いることができる。具体的には、ビニル芳香族系单量体、アクリル系单量体、ビニルエステル系单量体、ビニルエーテル系单量体、オレフィン系单量体等を好適に用いることができる。

【0019】ビニル芳香族系单量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系单量体およびその誘導体が挙げられる。

【0020】アクリル系单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0021】ビニルエステル系单量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系单量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。オレフィン系单量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等のモノオレフィン系单量体、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジオレフィン系单量体等が挙げられる。

【0022】さらに、懸濁重合トナー粒子の特性を改良するために架橋性单量体を添加してもよい。架橋性单量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0023】トナー中には、必要に応じて、定着性向上剤、荷電制御剤等の添加剤が含有されるが、これらの添加剤を用いる場合には、重合性单量体とともに混合して

懸濁重合用单量体組成物を構成し、この懸濁重合用单量体組成物を水性媒体中に添加して使用する。

【0024】定着性向上剤としては、従来公知のもの用いることができる。特に、ポリオレフィン系のものが好ましいが、これに限定されるものではない。また、1種または2種以上を組合せて用いてもよい。ポリオレフィン系の定着性向上剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸変性処理されたポリエチレン、酸変性処理されたポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン、酸化処理されたポリプロピレン、例えばパラフィンワックス等のその他の炭素連鎖を有する化合物等が挙げられる。特に、ポリプロピレンを懸濁重合用单量体組成物中に添加することにより、カーボンブラックの分散性はさらに向上する。懸濁液の粘度が適度に高くなり、十分な剪断力がかかるからであると考えられる。

【0025】荷電制御剤としては、例えば、金属錯体系染料、ニグロシン系染料、アンモニウム系化合物等が挙げられる。

【0026】以上のようにして得られた懸濁重合トナーに、さらに必要に応じて流動化剤等を外部から添加混合してもよい。かかる流動化剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機酸化物、無機空化物、炭化物、有機微粒子等が挙げられる。これらは適宜併用してもよい。

【0027】〔懸濁重合トナーの製造方法〕本発明の懸濁重合トナーの製造方法においては、前記化2で表されるカーボンブラックの分散助剤の存在下においてカーボンブラックを重合性单量体に分散して懸濁重合用单量体組成物を調製し、この懸濁重合用单量体組成物を水性媒体中において懸濁重合して懸濁重合トナーを製造する。前記化2で表されるカーボンブラックの分散助剤の使用割合は、重合性单量体に対して0.05~1重量%が好ましく、特に0.1~0.7重量%が好ましい。この使用割合が大きくても特に支障はないが、効果が飽和するため実用的ではない。一方、この使用割合が小さすぎる場合は、カーボンブラックの粒径が大きくなり、重合性单量体に対する分散性が悪くなる。

【0028】製造例の一例においては、トナーのパインダー樹脂を構成することとなる重合性单量体と、カーボンブラックと、その他必要に応じて用いられる添加剤とを、例えばサンドミル等により分散した後、必要に応じて重合開始剤を添加して单量体組成物(油相)の分散液を調製する。次いで、水およびリン酸3カルシウム等の懸濁安定剤、界面活性剤からなる水相に上記油相の分散液を添加し、ホモミキサー等の分散機を用いて1~5μmの液滴に懸濁する。油相と水相の好ましい比は、1:1~1:10の範囲にあり、重合中粒子同士の凝集が起こらないように設定する。この懸濁液を攪拌装置、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたコルベンに移

し、40～100℃の範囲で窒素気流下で重合させる。重合終了後、室温に戻し、塩酸等の酸を加えてリン酸3カルシウム等の難水溶性無機化合物を溶解させた後、濾別または遠心分離により水相を除去し、水洗後、乾燥させて目的の懸濁重合トナーを得る。

【0029】重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等の油溶性アゾビス系重合開始剤、過酸化\*

## 〔懸濁重合用単量体組成物の調製〕

重合性単量体	スチレン	90部
	ブチルアクリレート	10部
分散助剤	例示化合物No. 7	0.2部
着色剤	カーボンブラック「リーガル330R」 (キャボット社製, pH=8.0)	5部
定着性向上剤	ポリプロピレン	5部

以上の材料をサンドグラインダーにより十分に混和均一20%して懸濁重合用単量体組成物を調製した。

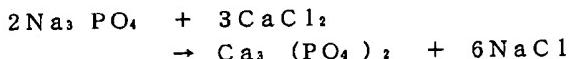
化した後、これに重合開始剤としての2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)1.8部を添加※

## 〔水性媒体の調製〕

(A) リン酸3ナトリウム12水和物 (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O)	25.6部
水(H <sub>2</sub> O)	53.4部
(B) 塩化カルシウム(CaCl <sub>2</sub> ) 水(H <sub>2</sub> O)	11.2部 102.0部
(C) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na)	0.04部

上記(A), (B), (C)を混合し、難水溶性無機化合物[Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]を含む水性媒体を調製し★

★た。この難水溶性無機化合物[Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]は、下記式で表される反応により生成するものである。



【0032】〔懸濁液の作製〕上記懸濁重合用単量体組成物を上記水性媒体に投入し、ホモミキサー(特殊機化製)を用い、10000 rpmで30分間にわたり攪拌分散し、懸濁液を作製した。この懸濁液において、分散されたカーボンブラックの体積平均粒径D<sub>50</sub>を粒度分布測定装置「セジメンピュータSPT-C」(ホソカワ/明石社製)を用いて測定したところ、0.28 μmであった。また、懸濁液の粘度は135CPであった。

【0033】〔重合反応〕この懸濁液を、窒素雰囲気中で、200～300 rpmで攪拌しながら、70℃で7時間にわたり重合を行った。次いで、室温まで冷却し、塩酸水溶液を添加して、難水溶性無機化合物[Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]を溶解除去し、その後、水洗、濾過、乾燥し、懸濁重合トナーを得た。

【0034】得られた懸濁重合トナーについて、下記の項目について評価した。

\*ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化アセチル、過安息香酸tert-ブチル等の有機過酸化物が挙げられる。重合開始剤の使用量は、求める分子量に応じて使用量は調節可能であるが、重合性单量体に対して0.1～10重量%の範囲が好ましく、特に1.5～7重量%の範囲が好ましい。

## 【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」表す。

## 〔実施例1〕

重合性单量体	スチレン	90部
	ブチルアクリレート	10部
分散助剤	例示化合物No. 7	0.2部
着色剤	カーボンブラック「リーガル330R」 (キャボット社製, pH=8.0)	5部
定着性向上剤	ポリプロピレン	5部

以上の材料をサンドグラインダーにより十分に混和均一20%して懸濁重合用単量体組成物を調製した。

## 【0031】

化

した

後

、

これ

に

重合

始

剤

と

して

の

2

、

2

、

ア

ゾ

ビ

ス

、

2

、

4

ジ

メ

チ

ル

バ

レ

オ

ニ

ル

ト

リ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

チ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

チ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

メ

ル

、

2

、

4

ジ

19

200」(東芝社製)により測定した。以上の結果を後記表7および表8に示す。

【0037】【実施例2~6】実施例1において、カーボンブラックと分散助剤を後記表6のとおりに変更したほかは実施例1と同様にして各懸濁重合トナーを製造\*

20

\*し、実施例1同様にして評価した。結果を表7および表8に示す。

【0038】  
【表6】

	カーボンブラック		分散助剤
	種類	pH	
実施例2	モナーク880 キャボット社製	8.0	表3の化合物例No. 42
実施例3	モナーク110 キャボット社製	7.0	表2の化合物例No. 38
実施例4	三菱CB#44 三菱化成工業社製	8.0	表1の化合物例No. 13
実施例5	モーガルL キャボット社製	3.0	表4の化合物例No. 60
実施例6	ラーベン3500 コロンビアン社製	2.5	表2の化合物例No. 32

【0039】【実施例7】実施例1において、定着性向上剤であるポリプロピレンを添加しないほかは実施例1と同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果を後記表7および表8に示す。

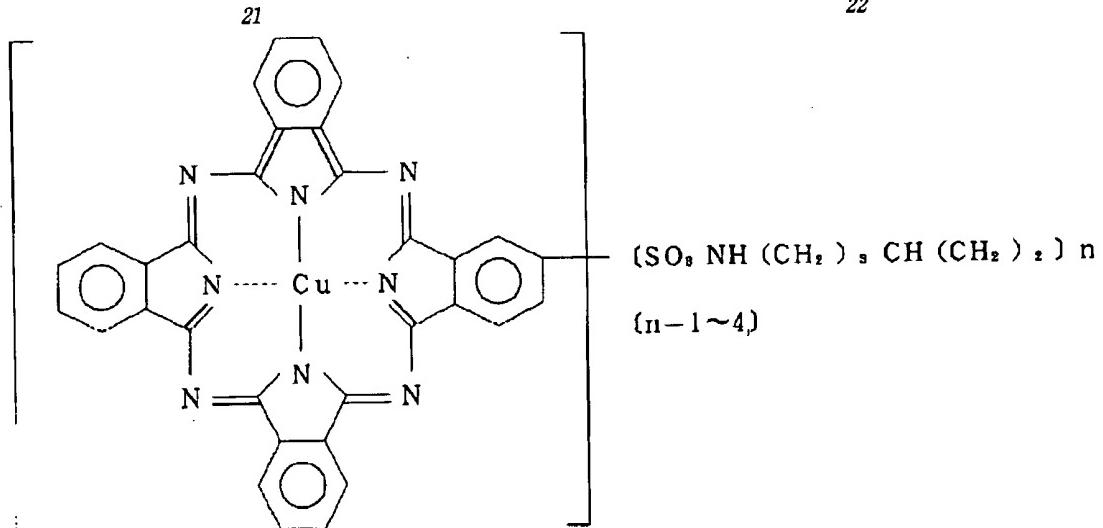
【0040】【比較例1】実施例1において、分散助剤を用いないほかは同様にして、懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表7および表8に示す。

【0041】【比較例2】実施例1において、分散助剤を下記化3で表される可溶性鋼フタロシアニン「Zappon Blue 807」(バスフ社製)に変更したほかは同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表7および表8に示す。

【0042】  
【化3】

(12)

22

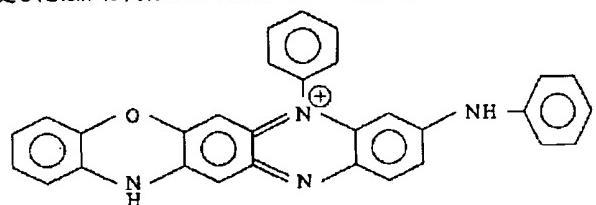


【0043】 [比較例3] 実施例1において、分散助剤を下記化4、化5、化6、化7で表される化合物の混合物であるニグロシン染料「ポントロンN-04」（オリエント化学工業社製）に変更したほかは同様にして懸濁\*20

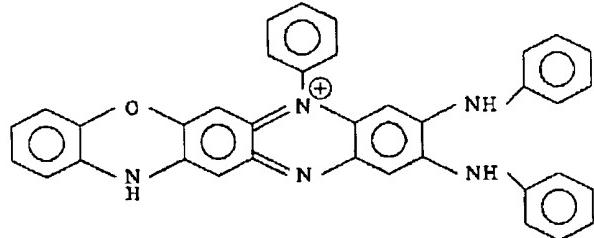
\*重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。  
結果は後記表7および表8に示す。

【0044】

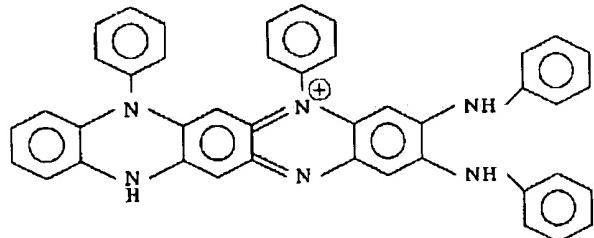
【化4】



【0045】



【0046】

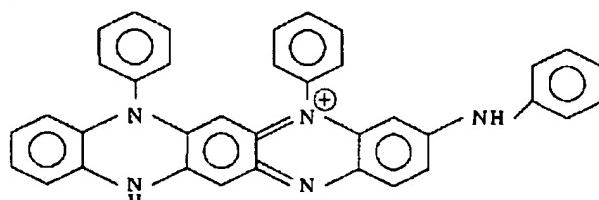


【0047】

【化7】

(13)

23



24

【0048】

【比較例4】実施例1において、分散助剤を油溶性界面活性剤「エマルゲン104P」(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル)に変更したほかは同様にして懸濁重合トナーを製造し、実施例1と同様にして評価した。結果は後記表7および表8に示す。

【0049】

【表7】

	カーボンブラックの体積平均粒径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	懸濁液の粘度 (C P)
実施例1	0.28	135
実施例2	0.21	121
実施例3	0.25	143
実施例4	0.35	130
実施例5	0.36	360
実施例6	0.26	690
実施例7	0.22	130
比較例1	4.28	8900
比較例2	0.95	2000
比較例3	1.23	2150
比較例4	7.51	16500

20

30

40

	トナーの体積 平均粒径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	黒化度	トナーの帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )
実施例 1	1. 53	1. 50	20. 5
実施例 2	1. 32	1. 51	23. 8
実施例 3	1. 62	1. 38	26. 4
実施例 4	1. 50	1. 42	20. 3
実施例 5	3. 21	1. 32	18. 2
実施例 6	3. 36	1. 30	16. 4
実施例 7	1. 51	1. 50	24. 5
比較例 1	8. 83	0. 91	29. 2
比較例 2	6. 24	1. 12	14. 2
比較例 3	6. 33	1. 03	14. 6
比較例 4	9. 83	0. 90	28. 9

【0051】表8に示すように、本発明の実施例によれば、体積平均粒径が1~5  $\mu\text{m}$ の小粒径で、カーボンブラックが均一に分散された黒化度の優れた懸濁重合トナーが得られる。また、懸濁重合トナーの帯電量も適正な範囲にある。しかし、比較例1~4では、いずれもカーボンブラックの分散性が悪いために、得られる懸濁重合トナーは黒化度の低いものとなる。

## 【0052】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明のカ

ーボンブラックの分散助剤によれば、重合性单量体とカーボンブラックを含む懸濁重合用单量体組成物におけるカーボンブラックの分散性を十分に高めることができる。本発明の懸濁重合トナーによれば、カーボンブラックが十分に分散されて黒化度の高いものとなる。本発明の懸濁重合トナーの製造方法によれば、カーボンブラックが十分に分散されて黒化度の高い懸濁重合トナーを確実に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 07 F 7/28

識別記号 庁内整理番号

F 8018-4H

F I

技術表示箇所